

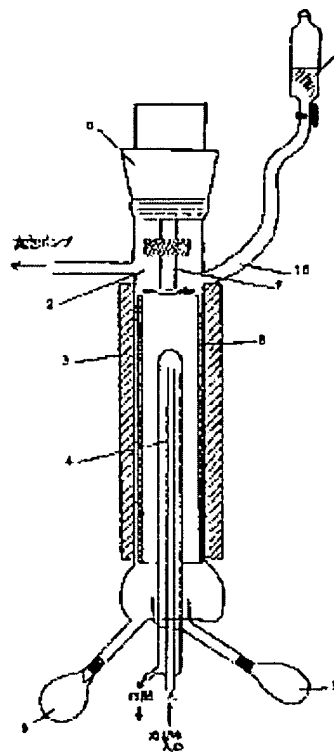
# REFINING METHOD OF HIGH-BOILING POINT POLYMERIZABLE COMPOUND BY THIN FILM DISTILLATION

**Patent number:** JP60082101  
**Publication date:** 1985-05-10  
**Inventor:** TAMAOKI AKIHIRO; others: 02  
**Applicant:** MITSUI TOATSU KAGAKU KK  
**Classification:**  
 - international: B01D1/22; C08F18/24  
 - european:  
**Application number:** JP19830189883 19831013  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP60082101

**PURPOSE:** To eliminate the sticking of a liquid to be treated to the wall surface during distillation by mixing a high-boiling point inactive compd. which is highly compatible at the high-boiling point by a high-boiling point polymerizable compd. which is the raw material of optical organic glass.

**CONSTITUTION:** A soln. 1 consisting of a liquid to be treated of a high-boiling point polymerizable compd. and a high-boiling point inactive compd. which is mixed and dissolved into the liquid is introduced from a conduit 10, allowed to flow down along the wall of a wetted wall tower, extended uniformly by the sliding of a wiper 8, and formed into a thin film and evaporated. The vapor of the high-boiling point polymerizable compd. having a lower boiling point than the mixed and dissolved inactive compd. is condensed in a condenser 4, collected in a receptor 5, and taken out. The impurities such as a coloring component are allowed to flow down along the tower wall together with the mixed and dissolved inactive compd., and collected in a receptor 9.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-82101

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月10日

B 01 D 1/22  
C 08 F 18/24

B-8215-4D  
6946-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高沸点重合性化合物の薄膜蒸留による精製方法

⑯ 特 願 昭58-189883

⑰ 出 願 昭58(1983)10月13日

⑱ 発 明 者 玉 置 晃 弘 大牟田市笹原町2の53の6

⑲ 発 明 者 梶 本 延 之 大牟田市平原町300

⑳ 発 明 者 和 田 勝 大牟田市大字歴木1807の158

㉑ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

高沸点重合性化合物の薄膜蒸留による精製方法

### 2. 特許請求の範囲

1 薄膜蒸留装置を用いて、微量の不純物を含有する高沸点重合性化合物を蒸留精製するにあたり、該蒸留精製に付す高沸点重合性化合物に対して、より高沸点を有し、しかも相溶性のよい高沸点不活性化合物を、該高沸点重合性化合物に混合溶解させて処理することを特徴とする、高沸点重合性化合物の薄膜蒸留による精製方法。

2 高沸点重合性化合物が、純度95%以上を有するプラスチックレンズ用のモノマーである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 プラスチックレンズ用のモノマーがアルキレングリコールビスアリルカーボネートである特許請求の範囲第1項記載の方法。

求の範囲第2項記載の方法。

4 高沸点重合性化合物に混合溶解させる高沸点不活性化合物が、ポリ~~エチレン~~グリコール、ポリプロピレングリコールである特許請求の範囲第1項記載の方法。

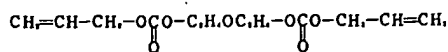
### 3. 発明の詳細な説明

本発明は高沸点重合性化合物の精製方法に関する。さらに詳しくは、精製される該高沸点重合性化合物の純度が比較的高く、その中に含有した微量の着色成分や、重合に関与しない高沸点不純物などを薄膜蒸留装置を用いて除去する精製方法に関する。

従来より高沸点重合性化合物は、その用途分野として種々知られているが、重要な分野の一つとして光学用、特にプラスチックレンズ用のモノマーとして使用されている。高沸点重合性化合物をプラスチックレンズなどの光学用有機ガラス原料として用いる場合、色相の極めてよいもの、重合に関与しない

不純物含量が極力少ないものが要求されている。

例えば、プラスチックレンズ用モノマーの一つとして古くより商品名CR-39として知られている、



で示されるジエチレングリコールビスアリルカーボネートを主成分とする高沸点重合性化合物は、その製造工程での反応条件を厳しく制御しながら実施しても、得られる純度の高い目的生成物中には、なお少量の目的化合物よりさらに沸点の高い高沸点重合性副生成物や、微量の着色成分及び重合に関与しない高沸点不純物が含有されている。

この場合、高沸点重合性副生成物は、若干精製物に混入されていても差し支えないが、ごく微量でも着色成分や、濁りや強度低下などの原因となる重合に関与しない高沸点不純物は可能な限り除去する必要がある。

精製処理に付す高沸点重合性化合物のうち、再結

いた蒸留方法である。

しかしながら、このような蒸発面を広くして短時間に処理する薄膜蒸留方法を行つたとしても、被処理液としてごく微量の含有着色成分や、重合に関与しない高沸点不純物を除去する目的で、当初より純度の高い、たとえば95%以上の比較的高純度の高沸点重合性化合物を薄膜蒸留装置に付した場合、目的精製物は瞬時に蒸発するものの、被処理液の純度が高いため塔壁面上には液が流下されず、連続した薄膜を壁面につくらなくなる。そのため高温状態下での滞留時間が長くなつて、残存処理液はポリマー化され壁面へこびりつく。この状態は極めて危険であり放置するとポリマーが蓄積され、最終的にはワイパー回転が不可能となり、装置の破損へもつながる。またたとえ処理操作が可能でも含有不純物の除去効率がわるくなる。

本発明者らは、このような欠点を解決すべく種々

品がしにくく、したがつて、蒸留により精製しようとする場合は、高沸点重合性化合物である被処理液は高温下では不安定な物質となるため、精留塔内でのポリマー化によるポリマーの固着、収率低下をきたし、一般に塔蒸留は困難である。

通常、化学工業などにおいては熱影響を受けやすい物質や、沸点の高い物質の蒸留精製の場合、高温にて瞬間的に化合物を蒸発させる薄膜蒸留が行われている。

この方法は減圧下の蒸留装置内にコンデンサーを内蔵し、塔壁加熱側面に溜膜状に装入された処理液を、ワイパーなどを装置内へ取り付け付けた円筒状の回転体を作動させて壁面へ薄膜状に押し広げて均一な処理液膜を形成させ、これにより低沸点成分を短時間内に蒸発させ、同時に内蔵コンデンサーで凝縮させて精留出液として取り出す装置を用いたものや、或いは遠心力により薄膜を形成させる蒸留装置を用

検討した結果、本発明方法を見出したものである。

すなわち、本発明は薄膜蒸留装置を用いて、微量の不純物を含有する高沸点重合性化合物を蒸留精製するにあたり、該蒸留精製に付す高沸点重合性化合物に対して、より高沸点を有し、しかも相溶性のよい高沸点不活性化化合物を、該高沸点重合性化合物に混合溶解させて処理することを特徴とする、高沸点重合性化合物の精製方法であり、このような処理方法により、壁面への処理液のこびりつきがなく、連続的に被処理液を流下させて連続的な精製操作を可能ならしめた方法である。

図-1は、スミス蒸留などと呼ばれる通常の薄膜蒸留に用いられている実験室規模の蒸留装置の側面図であり、本発明方法にも適用可能であり、これに基づき本発明方法を説明する。

図-1中1は、被処理液である高沸点重合性化合物に、高沸点不活性化化合物が混合溶解された溶液で

あり、必要あらば加温状態に保たれている。蒸留塔 2 の外壁はマントルヒーター 3 で加熱されており、塔内の中心付近には、冷却水を循環できる棒状体のコンデンサー 4 が内蔵されており、その底部はコンデンサーで凝縮された精留流出物の処理液を受ける受器 5 に連通されている。また、棒状体コンデンサーの外側には塔壁とわずかな空隙を有するように設置された円筒状枠の回転体 7 が取り付けられてあり、蒸留中はモータ 6 で駆動されている。また回転体の枠には、数個の斜方に切り込まれた溝のある棒状体のワイバー 8 がスプリングを介してワイバー枠にはめ込まれている。

この装置を用いて、薄膜蒸留を行う場合、被処理液の高沸点重合性化合物と、混合溶解している高沸点不活性化化合物よりなる溶液 1 は、滴下速度をコックにより任意に調節して導管 10 より装入される。塔壁を濡湿状に伝わって流下する装入液は、回転体

にはめ込まれたワイバー 8 により撹動されて均一に押し広げられ、薄膜状になつて瞬時に蒸発が行われ、混合溶解した不活性化化合物より低沸点の高沸点重合性化合物の蒸気は中心部に設置されているコンデンサー 4 により凝縮され、精留分処理液として受器 5 に集められ取り出される。また被処理液中に含有されている目的化合物よりさらに沸点の高い高沸点重合性調生成物、及び着色成分や重合に関与しない高沸点不純物は、混合した高沸点不活性化化合物とともに塔壁を流下して受器 9 へ集められる。

このようにして処理され受器 5 より得られた精留分は、殆んど着色成分や濁りなどの原因となる不純物は含まれておらず、高純度の目的とする高沸点重合性化合物を高回収率で得ることができる。

本発明方法では、被処理液に溶解する高沸点不活性化化合物は、被処理液に対し、1～80重量%、好ましくは5～30重量%を用いる。溶媒使用量が1重

量%以下では効果に乏しく、また80重量%以上では無意味であり、経済的に好ましくない。また、被処理液に対し相溶性の劣る溶媒使用は、加熱された壁面において流下中の被処理液をはじき、残存処理液をこびりつかせる結果となるので好ましくない。

一方、高沸点不活性化化合物と一緒に微量の高沸点重合防止剤を添加併用することはさらに効果があり望ましい方法である。また薄膜蒸留に付され受器 9 で回収した高沸点不活性化化合物は、必要あらば再使用してもよい。

本発明を適用できる精製方法は通常の薄膜蒸留装置を用いて精製可能な不飽和基を有する高沸点化合物なら全て適用可能だが、特に適した化合物の処理法としては、95%以上の純度を有するジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリエチレングリコールビスアリルカーボネート、テトラエチレングリコールビスアリルカーボネートなどのプラス

チック用レンズに使用されるアルキレングリコールビスアリルカーボネート化合物、その他ジエチレングリコールビスアクリレート、ジエチレングリコールビスメタクリレートなどの化合物の微量不純物成分の除去精製に適している。

またこれらの被処理化合物に混合溶解される高沸点不活性化化合物は、被処理化合物に対して、相溶性があり沸点が高くかつその沸点差が大きく、薄膜蒸留に付した場合、目的化合物と容易に分離できる化合物なら全て適用でき、たとえばアルキレングリコールビスアリルカーボネートを処理する場合は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが挙げられ、特に好ましい化合物は、平均分子1,000～2,000を有するポリエチレングリコールである。

また、処理する高沸点重合性化合物、及び混合される高沸点不活性化化合物の双方またはいずれかが固

体の場合は、加熱溶解させて混合し保温状態で薄膜蒸留装置に装入する。以下実施例を示す。

## 〔実施例-1〕

若干濁りのある淡黄色の粗ジエチレングリコールビスアリルカーボネート(純度97%、高沸点重合性副生成物2~3%含有、その他不純物微量、APHA 20~25)120gに、ポリエチレングリコール1,000(平均分子量1,000)を12.0g(9%相当)を加え、混合溶解させた。

この溶解を、図-1に示す装置を用いて装入管10より、1 torrの減圧下、温度約200℃の塔内へ滴下して薄膜蒸留を行った。処理時間は25分を要し、精留分受器5より精ジエチレングリコールビスアリルカーボネート116gを得た。このものは殆んど無色で濁りは全くなく、純度98%、高沸点重合性副生成物2%、APHA 5~10であつた。また受器9より得られた蒸留され

なかつた高沸カット分は16gであり、その組成は高沸点重合性副生成物約1%、ポリエチレングリコール1,000約76%、蒸留中に重合したポリマー約10%、及び微量の着色成分などの不純物であつた。またジエチレングリコールビスアリルカーボネートの薄膜蒸留による回収率97%、処理後、装置壁面には殆んど付着分はなく、同様な蒸留操作を10回以上くり返しても殆んど変化なく、ワイバーの回転良好であつた。

## 〔比較例-1〕

ポリエチレングリコール1,000を用いないほかは実施例1と全く同様の操作を行ったが、処理液は液として流出することなく装置壁面にポリマーがこびりつき、ワイバー部回転不良となり中断せざるを得なかつた。また、一部蒸留された低沸分は、APHA 20~25で脱色されていなかった。

## 〔実施例-2〕

若干の濁り、及び着色を呈したトリエチレングリコールビスアリルカーボネート(純度99%、その他高沸点化合物1%、APHA 15~20)150gに、ポリエチレングリコール2,000(平均分子量2,000)15gを加え、混合溶解させた後1 torrの減圧下温度約220℃で薄膜蒸留処理を行なつた。処理時間は30分を要した。蒸留された無色の低沸分は精留受器5より149gを得た。(トリエチレングリコールビスアリルカーボネート、ほぼ100%、APHA 5~10)

また、蒸留されなかつた高沸分は16g(トリエチレングリコールビスアリルカーボネート約6%、その他高沸点化合物及びポリマーや微量の着色成分約94%)であつた。トリエチレングリコールビスアリルカーボネートの薄膜蒸留による回収率99%、処理後の装置壁面には付着分なかつ

た。

## 4. 図面の簡単な説明

図-1は本発明方法を実施する場合、使用できる薄膜蒸留装置の側面図である。

1. 被処理液
2. 薄膜蒸留塔
3. マントルヒータ
4. コンデンサー
5. 精留分受器
6. モータ
7. 回転体
8. ワイバー
9. 高沸点分受器

特許出願人

三井東圧化学株式会社

図-1

